

Abstract of JP S52-76397 A

001831554

WPI Acc No: 1977-52550Y/197730

Light sensitive compsn. for printing plates - contg. soluble resin and polycondensate formed from alkylol derivs. of (thio)urea and alkylol (meth)acrylamide

Patent Assignee: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD (TOKQ )

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Week
DE 2658299	A	19770721	197730 B
JP 52076397	A	19770627	197732
FR 2336706	A	19770826	197743
GB 1521389	A	19780816	197833
DE 2658299	B	19780928	197840
JP 79003790	B	19790227	197912
US 4209581	A	19800624	198028

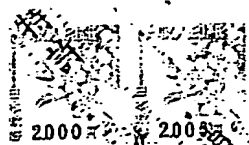
Priority Applications (No Type Date): JP 75152976 A 19751222

Abstract (Basic): DE 2658299 A

The soluble, light-sensitive resin compsn. contains (A) a soluble resin, (B) a polycondensate of an alkylol or alkylated alkylol deriv. of (thio)urea with an N-alkylol (meth)acrylamide, or a graft prod. of an N-alkylol (meth)acrylamide on a linear polycondensate of (thio)urea with HCHO, and (C) a photo-sensitiser.

The resins are compatible with other soluble resins. The printing plates can be developed by washing with an alcohol.

Pref. (A) are polyvinyl alcohol (derivs.), polyvinyl ether, hydroxy(m)ethyl cellulose, hydroxypropyl cellulose, alkyds, polyethylene oxides, polyvinylpyrrolidone, polyacrylic acids and their Na salts, maleic acid copolymers, and soluble polyamides. The amt. is pref. 100 pts. wt. (B) may be prepd. by reacting the (thio)urea deriv. and the (meth)acrylamide deriv., in soln. or in the melt, at 75-90 degrees C, in presence of a polymerisation inhibitor and a catalyst. In a further process, 1 mole of (thio)urea is reacted with 1-2 moles of HCHO to give a polycondensate, onto which the N-alkylol (meth)acrylamide is grafted. In both processes, the molar ratio of urea deriv:amide deriv. is 2:1-1:4. The compsn. contains 1-200 pts. wt. of (B).



特 許 願 (特許法第38條ただし書)  
(の規定による特許出願)

昭和50年12月23日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称 水溶性型感光性樹脂の製造方法
2. 発明者 特許請求の範囲に記載された発明の数 2  
東京都大田区西六郷2丁目54番地2  
高 梨 博 (ほか2名)
3. 特許出願人 神奈川県川崎市中原区中丸子150番地  
東京応化工業株式会社  
代表者 向井繁正
4. 代理人 〒104 東京都中央区銀座6丁目4番5号 土屋ビル5階  
(7182) 弁理士 阿 形 明  
電話 (571) 9920番

5. 添付書類の目録

明細書 1 通  
図面 1 通  
願書副本 1 通  
委任状 1 通  
出願審査請求書 1 通

50 152976

方式 柳 審 査

明 細 書

1. 発明の名称 水溶性型感光性樹脂の製造方法
2. 特許請求の範囲

(1) 尿素又はチオ尿素のアルキロール誘導体あるいはアルキル化アルキロール誘導体と、N-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドとを、酸又はそのアンモニウム塩の存在下で縮合重合させ、必要に応じ補助成分を添加することを特徴とする水溶性型感光性樹脂の製造方法。

(2) 尿素又はチオ尿素とホルムアルデヒドとを反応させて線状縮合重合物を形成させ、次いでこれにN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドを酸又はそのアンモニウム塩の存在下でグラフト化反応させ、必要に応じ補助成分を添加することを特徴とする水溶性型感光性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、感光性樹脂版の材料として好適な新規水溶性型感光性樹脂の製造方法に関するも

( 1 )

① 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 52-76397

⑬公開日 昭52.(1977) 6.27

⑫特願昭 50-152976

⑭出願日 昭50.(1975) /2.22

審査請求 未請求 (全6頁)

庁内整理番号

6714 45  
6906 27  
7438 48

⑮日本分類

26(5)C4  
103 B1  
25(1)A29

⑯ Int. Cl<sup>2</sup>

C08G 12/2211  
G03C 11/71

識別  
記号

のである。さらに詳しくいえば、本発明は、各種の水溶性樹脂に対し、優れた相溶性を有し、しかも実質的に他の物質を含まない水だけで洗い出すことができ、簡単な操作で高い硬度をもつ印刷厚版を形成しうる、水溶性型感光性樹脂の製造方法に関するものである。

これまで使用されている感光性樹脂を、画像形成のための洗い出液の種類から分類すると、アルコール可溶性型、アルカリ可溶性型、水溶性型の3種に大別される。この中でアルカリ可溶性型のは、洗い出液の濃度、温度などのコントロールが厄介な上に、使用済の廃液の処理に対し特別な配慮を必要とするなどの欠点があり、またアルコール可溶性型のは、操作の際に引火、火災のおそれがあり作業場や使用装置に防爆のための設備を施さなければならぬなどの欠点がある。これに対し、水溶性型のは、洗い出液の管理が容易である、作業環境を良好に維持しうる、火災等の危険性もない、特別な設備を必要としないなどの利点があ

( 2 )

るため、最も好ましいとされている。

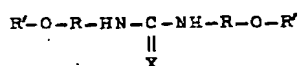
従来、この水溶性型感光性樹脂としては、ポリビニルアルコールとアクリルアミド類と光増感剤からなる組成物（特公昭39-25941号）、ポリビニルアルコールのグラフト化物と感光剤からなる組成物（特公昭44-28275号）、ポリビニルアルコールを不飽和カルボン酸又はそのハライドでエステル化して得られる感光性化合物（特公昭48-6962号）などが、さらに、スクリーン印刷の分野では、ポリビニルアルコールとジアゾニウム塩やテトラゾニウム塩の組合せが知られている。また、ポリビニルアルコール以外の水溶性樹脂としては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸又はそのナトリウム塩、セルロース又はその誘導体、ポリビニルエーテル、ポリビニルピロリドンなどが知られている。

しかしながら、ポリビニルアルコールに光反応性の基を導入することは、耐水性、耐薬品性及び硬度の向上をもたらすが、現像性を低下さ

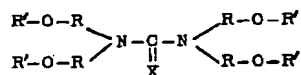
( 3 )

素のアルキロール誘導体あるいはアルキル化アルキロール誘導体と、N-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドとを、酸又はそのアンモニウム塩の存在下で重縮合させるか、あるいは尿素又はチオ尿素とホルムアルデヒドとを反応させて線状縮重合物を形成させ、次いでこれにN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドを酸又はそのアンモニウム塩の存在下でグラフト化反応させることにより、感光性樹脂版の材料として好適な光硬化可能な水溶性樹脂を得ることができる。

本発明で用いられる尿素又はチオ尿素のアルキロール誘導体又はアルキル化アルキロール誘導体は、一般式



又は



( 5 )

せる上に、ポリマーを反応体とすることに起因する反応条件の選定、精製方法の困難という欠点を伴う。また、ポリビニルアルコール又はその誘導体を感光剤と組合せて用いるものは、一般に従来の感光剤すなわち重合性二重結合を有する化合物が、ポリビニルアルコールとの相溶性に問題があるため十分な硬度、耐水性を有する版が得られにくいという欠点をもっている。

本発明者らは、これら従来の水溶性型感光性樹脂のもつ欠点を克服し、十分な硬度、耐水性を有し、しかも現像性がすぐれている光硬化可能な水溶性樹脂を開発するために、鋭意研究を重ねた結果、尿素又はチオ尿素のアルキロール誘導体又はアルキル化アルキロール誘導体からなる単位とN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミドからなる単位を含む重縮合体を形成させることによりその目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明によれば、尿素又はチオ尿

( 4 )

で表わされる。この式中のXは酸素原子又は硫黄原子であり、Rはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、イソブチレン基のようなアルキレン基であり、R'は水素原子又はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基のようなアルキル基である。

また、N-アルキロールアクリルアミド及びN-アルキロールメタクリルアミドのアルキロール基としてはメチロール、エチロール、プロピロール、ブチロール、イソブチロールなどをあげることができる。

本発明方法の重縮合あるいはグラフト化反応に用いる酸触媒としては、塩酸、硫酸、リン酸のような無機酸、ギ酸、シュウ酸、酒石酸のような有機カルボン酸、パラトルエンスルホン酸、スルファミン酸及びこれらのアンモニウム塩をあげることができる。

本発明方法を好適に実施するには、尿素又はチオ尿素の誘導体とN-アルキロールアクリルアミド又はN-アルキロールメタクリルアミド

( 6 )

と触媒と熱重合禁止剤例えばメチルヒドロキノンとを、水又は有機溶媒中に溶解し、75～90℃で1～3時間かきまぜながら加熱する。この際、所望ならば溶媒を用いることなく熔融反応させることもできる。このようにして得られる縮合重合物は、前記した尿素成分とアクリルアミド成分との使用割合を変化させることにより、反応性及び樹脂の物性を変え、版材の硬度、柔軟性を適当に調節することができる。

尿素樹脂製造の場合のように、通常アルキロール尿素に酸触媒を添加し加熱すれば、これが縮合重合を起し、メチレン結合やジメチレンエーテル結合により三次元化し、不溶不融の物質となると考えられるが、本発明により得られる縮合重合物は、酸及び熱に対して安定であるという特性をもっている。

さらに別の実施態様によれば、常法に従つて尿素又はチオ尿素とホルムアルデヒドとを水溶液中で反応させ、先ず線状初期縮合重合物を形成し、これが不溶不融となる前段階において、

(7)

成物の活性成分として好適である。

すなわち、(A)既知の水溶性樹脂100重量部当り、(B)本発明で得られる縮合重合物又はグラフト化物10～200重量部と、(C)光増感剤0.02～10重量部と、(D)熱重合禁止剤0.01～5重量部を加え、よく混合して調製した水溶性型感光性樹脂組成物は、所定の製版後に硬度及び耐水性のすぐれた感光性樹脂版を与える。

この際、(A)成分として用いられる水溶性樹脂の例には、ポリビニルアルコール及びその誘導体、ポリビニルエーテル、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、水溶性アルキド樹脂、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸及びそのナトリウム塩、スルホネート基をもつ水溶性ナイロン、マレイン酸共重合体などがある。

また、(C)成分として用いられる光増感剤の例には、ベンゾフェノン及びその誘導体、ベンゾイン及びその誘導体、イオウ化合物、リボフラ

(9)

N-メチロールアクリルアミドを加えることにより尿素樹脂の三次元化をおさえN-メチロールアクリルアミドを尿素樹脂主鎖に付加縮合させ、感光性樹脂を得ることができる。このような方法において製造した化合物は酸もしくはそのアンモニウム塩の存在下において75～90℃で5～6時間加熱かくはんを行つても不溶化しなかつたが、N-メチロールアクリルアミドを加えなかつた場合は、10分前後で不溶化した。

本発明方法により得られる縮合重合物は、その赤外吸収スペクトルが $3400\text{cm}^{-1}$ 、 $3000\text{cm}^{-1}$ 、 $1680\text{cm}^{-1}$ 、 $1540\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$ 、 $1100\text{cm}^{-1}$ 、 $1020\text{cm}^{-1}$ 、 $780\text{cm}^{-1}$ 、に尿素樹脂の特性吸収と、 $800\text{cm}^{-1}$ 、にアクリルアミドメチル基の特性吸収を示すことから、尿素樹脂主鎖の末端基及び主鎖中のイミノ基にN-メチロールアクリルアミドが結合しているものであると考えられる。

前記のようにして得られる縮合重合物又はグラフト化物は光不溶性であり、感光性樹脂組

(8)

成物、硝酸ウラニル、ハロゲン化合物、光還元性色素などがある。

次に(D)成分の熱重合禁止剤としては、フェノール誘導体、ヒドロキノン誘導体、ベンゾキノン誘導体、銅化合物、ニトロソ化合物などが用いられる。

このような感光性樹脂組成物は、これを画像形成処理したときに、良好な物性をもつ感光性樹脂版を与えるが、さらに物性を改善する目的で、重合性ビニル基を有する架橋剤、例えばアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、トリアクリルホルマール、ジアクリルアミドジメチレンエーテル、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレートなどのアクリルアミド類やアクリレート類、アクリル酸及びアクリル酸のナトリウム塩、亜鉛塩、カルシウム塩、アルミニウム塩などを加えてもよいし、また慣用の可塑剤例えばポリ

(10)

ビニルアルコールに対するものとしてエチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、2, 3-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールなどを加えることもできる。

これら可塑剤は、柔軟性を要する直刷り用版に対しては、30~40重量%程度の割合で添加するのが望ましいが、紙型取りのような硬度を要するものに対しては、極力添加を避ける方がよい。

次に実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 実施例 1

水10重量部にメチルヒドロキノン0.025重量部を溶かし、これにジメチロール尿素ジメチルエーテル14.8重量部とN-メチロールアクリルアミド5.05重量部と塩化アンモニウム2重量部を加え、80℃に加熱しながら2時間

( 11 )

収スペクトルは800  $\text{cm}^{-1}$  で強い吸収を示した。

この例におけるジメチロール尿素ジメチルエーテル7.4重量部の代りに、ジメチロール尿素6.0重量部を用いて、後は全く同様に処理したところ、全く同様の結果が得られた。

#### 実施例 3

ジメチロール尿素1.2重量部とn-ブタノール7.4重量部とを、5%シュウ酸0.4重量部の存在下で反応させて得たジメチロール尿素ジ-n-ブチルエーテルに、N-メチロールアクリルアミド2.0重量部とホウ酸アンモニウム1重量部とメチルヒドロキノン0.25重量部と水3重量部とを加え、80℃において2時間かきまぜた。このようにして得た透明な粘り状物質をアセトン中に注加し、沈殿をろ過して除いたのち、ろ液からアセトンを蒸発させ、残留物を減圧乾燥した。このようにして得た粘り状物質は、水、アルコール、アセトンに可溶であり、その赤外吸収スペクトルは2860~2960  $\text{cm}^{-1}$  にブチル基に基づく吸収をもつ外、実施

( 13 )

かきまぜた。

このようにして、透明で粘り状の糸引性がある縮合重合物を得た。このものをアセトン1000重量部中に加え、激しくかきまぜながら再沈殿させ、沈殿物をろ過し減圧乾燥して白色樹脂110重量部を得た。このものは、水、アルコールに可溶で、アセトンに不溶であり、その赤外吸収スペクトルは800  $\text{cm}^{-1}$  で強い吸収を示した。

#### 実施例 2

水10重量部にメチルヒドロキノン0.025重量部を溶かし、これにジメチロール尿素ジメチルエーテル7.4重量部、N-メチロールアクリルアミド2.02重量部、塩化アンモニウム2重量部を加えて80℃に加熱し、2時間かきまぜた。次いでこの反応混合物をアセトン1000重量部中に注加し、沈殿物をろ過して除いた。

ろ液を蒸留してアセトンを除くと、粘り状のポリマー状縮合物を得た。このものは、水、アルコール及びアセトンに可溶で、その赤外吸

( 12 )

例2の生成物とほとんど同じ吸収を示した。

#### 実施例 4

ジ-n-ブチロール尿素3.0重量部とN-メチロールアクリルアミド3.71重量部と水10重量部とメチルヒドロキノン0.1重量部とシュウ酸アンモニウム1重量部とを混合し、水浴中で80℃に加熱し、かきまぜることにより縮合を行わせた。この間、1.5時間で透明粘り状の化合物となり、2.0時間で白色泥状となつた。これをアセトンから再沈殿させたものの赤外吸収スペクトルは、3200, 1250, 1180及び1025  $\text{cm}^{-1}$  に吸収を示した。

#### 実施例 5

チオ尿素と尿素との等モル混合物とホルムアルデヒドとの初期共縮合重合物6.4重量部に、水10重量部とN-メチロールアクリルアミド2.02重量部とプロピオン酸アンモニウム2重量部を加え、かきまぜながら2時間80℃に加熱して粘り状のグラフト化縮合重合物を得た。

#### 応用例 1

( 14 )

実施例2で得た縮合重合体10重量部と、重合度500、けん化度86~89モル分のポリビニルアルコール10重量部と、アントラキノン-2,7-ジスルホン酸ナトリウム0.135重量部とを、水浴中で90℃に加熱溶解し、かきまぜることによつて感光性樹脂組成物を調製した。

このようにして得た組成物を、クロムめつきを施した平滑な銅板上に流延し1夜乾燥することにより、層厚0.7mmの感光層を形成させた。この際、樹脂中及び表面において、結晶の析出や油状物の滲み出しは全然みられなかつた。次に、この感光層を剝離し、乾燥面に接着剤を塗布してアルミニウム板に貼付し、これを窒素気流中に1夜放置し、ガス置換したのち製版テストに供した。

すなわち、感光層上にテスト用ネガを重ね、東芝製F120B型ケミカルランプから2.4cmの位置に置き、2分、4分、6分、8分又は10分の露光時間でそれぞれ真空密着焼付けを行

( 15 )

1週間で完全に白濁した。また、結晶析出前の感光層を用いて前記と同様の製版テストを行つたところ、洗い出液による版の膨潤が著しく2~4分間露光のものは70μ独立線が剝離し、6~10分間露光のものは「よた」を生じた。200μ独立点では2~4分間の露光のものは剝離し、6分間露光のものはかろうじてアルミニウム板に付着している状態であつた。

このことより、縮合重合を行わずに、単に原料を混合しただけでは印刷版の製造に適しないことがわかる。

#### 応用例 2

実施例1で得た縮合重合体を用い、応用例と全く同様にして感光層を形成させ、製版テストを行つたところ、70μ独立線については4分以上の露光のものが、また200μ独立点については2分以上の露光のものが良好な結果を示したが、ショア-D硬度は68度で応用例1のものよりもやや柔軟であつた。

#### 応用例 3

( 17 )

つた。次いで、スプレー式洗い出機を用い、スプレー圧27kg/cm<sup>2</sup>、液温25℃において水により4.5分間現像処理した。

その結果、2分露光では70μ独立線に「よた」を生じたが、4分露光以上ではそのようなことはなく、良好な画線を形成した。この場合のシヨルダー角度は60°であつた。

また、200μ独立点は2分露光でも明確に形成された。このようにして洗い出した原板を6分間後露光処理したものは、ショア-D硬度75度をもち、インキ転移性は極めて良好であつた。これをさらに140℃で5分間熱処理すると硬度は88°に向上し、15版の紙型取りが可能であつた。

この例において、縮合重合体10重量部の代りにジメチロール尿素ジメチルエーテル26重量部とN-メチロールアクリルアミド7.4重量部を用いて組成物を調製し、これをクロムめつき銅板上に流延して感光層を形成したところ、この感光層は3日目より結晶を析出しはじめ、

( 16 )

実施例2で得た縮合重合体150重量部、200μ-ポリアクリルアミド水溶液500重量部、アントラキノン-9-スルホン酸ナトリウム0.109重量部を応用例1と同様に混合して感光性樹脂組成物を調製した。

この組成物をクロムめつき銅板上に流延したが、1夜送風乾燥後も、まだべたつきが残つた。次にこの表面を100μ厚のポリエステルフィルムでおおい、保存及び露光製版テストを行つた。この結果、保存中に相分離は認められず、長期間にわたり均一に保たれた。

画像形成露光はポリエステルフィルムの上にネガを重ね、応用例1と同様にして真空密着焼付けを行つた。露光処理後、ポリエステルフィルムを剝がし、2分間水で洗い出した。その結果、70μ独立線は、6分間露光以上では「よた」を生ぜず、200μ独立点は4分間露光以上で良好であつた。後露光後の硬度は、ショア-D硬度で70度であつた。

#### 応用例 4

( 18 )

実施例2で得た縮合重合体10重量部と、ヒドロキシプロピルセルロース10重量部と、アソトラキノン-2,6-ジスルホン酸ナトリウム0.135重量部と、メチルヒドロキノン0.01重量部と、水10重量部とを応用例1と同様に混合し、感光性樹脂組成物を調製した。

この組成物を用い、応用例1と同様に感光層を形成させたところ、相分離は認められず均一層が保たれたが、透明性はやや低かった。70 $\mu$ 独立線について、8分間以上の露光のものは「よた」を生じなかつた。また200 $\mu$ 独立点については、6分間以上の露光のもので良好な画像を与えた。この樹脂層は他例の樹脂に比べて柔軟であり、後露光処理後のショアーD硬度は60度であつた。

#### 応用例 5

実施例3で得た化合物を用いて応用例1と同様に感光性樹脂組成物を調製し、これにより応用例1と同様に感光層を形成させた。この製版テストの結果は、後露光後の硬度が70

( 19 )

#### 6. 前記以外の発明者

神奈川県横浜市緑区竹山1丁目6番地5  
1608棟825号

青 山 俊 身

神奈川県川崎市高津区野川3748番地8

中 根 久

度になつた以外、応用例1の場合と同じであつた。

#### 応用例 6

実施例4で得た縮合重合体を用い応用例1と同様に感光性樹脂組成物を調製し、これにより感光層を形成させた。この感光層は、応用例1のものよりも透明性が劣つていた。製版テストの結果は、6分間以上の露光で70 $\mu$ 独立線に「よた」が認められず、200 $\mu$ 独立点は4分間露光で形成された。この感光層の後露光後の硬度は67度であつた。

#### 応用例 7

実施例5で得たグラフト化合物を用い、応用例1と同様に感光性樹脂組成物を調製し、さらに感光層を形成させて製版テストを行つたところ、70 $\mu$ 独立線及び200 $\mu$ 独立点ともに2分の露光で良好な結果を与えた。また後露光後の硬度は78度であつた。

特許出願人 東京応化工業株式会社

代理人 阿 形 明

( 20 )

昭 53 2.14

手 続 補 正 書

昭和 52 年 11 月 25 日

特許法第17条の2による補正の掲載  
昭和 50 年特許願第 152976 号(特開昭  
52-76397 号 昭和 52 年 6 月 27 日  
発行公開特許公報 52-764 号掲載)につ  
いては特許法第17条の2による補正があったので  
下記の通り掲載する。

庁内整理番号	日本分類
6714 45	26(5)C4
6906 27	103 B1
7438 48	25(1)A29

特許庁長官  
特許審判長  
特許審査官  
熊谷 善二 殿

1. 事件の表示

昭和 50 年 特許願 第 152976 号

2. 発明の名称

水溶性型感光性樹脂の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県川崎市中原区中丸子 150 番地

氏 名 東京応化工業株式会社

代表者 向井 繁 正

4. 代 理 人

〒 104 東京都中央区銀座 6 丁目 4 番 5 号 土屋ビル 5 階

(7182) 弁護士 阿 形 明

電 話 (571) 9 9 2 0 番

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

0

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容

明細書第 2 ページ第 5 行目の「印刷厚版」を、  
「印刷原版」に訂正します。